

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-100259

(43) 公開日 平成11年(1999) 4月13日

(51) Int.Cl.⁶

C 0 4 B 35/195

識別記号

F I

C 0 4 B 35/16

A

審査請求 未請求 請求項の数14 O L (全 19 頁)

(21) 出願番号 特願平10-213023

(22) 出願日 平成10年(1998) 7月28日

(31) 優先権主張番号 0 5 3 9 3 8

(32) 優先日 1997年 7月28日

(33) 優先権主張国 米国 (U S)

(71) 出願人 397068274

コーニング インコーポレイテッド

アメリカ合衆国 ニューヨーク州 14831

コーニング リヴァーフロント プラザ
1

(72) 発明者 エドワード エルマー コーネリアス

アメリカ合衆国 ニューヨーク州 14870

ペインテッド ポスト デイヴィス ス
トリート 140

(72) 発明者 グレゴリー アルバート マーケル

アメリカ合衆国 ニューヨーク州 14814

ビッグ フラッツ ウッドランド ドラ
イヴ 20

(74) 代理人 弁理士 柳田 征史 (外 1 名)

(54) 【発明の名称】 焼成時間が実質的に減少したコージエライト体の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 低膨張のコージエライト体を製造する上で、
焼成時間を減少させる。

【解決手段】 原料のタルク、アルミナ形成成分、およ
びシリカを組み合わせる。タルクの平均粒径は約4マイ
クロメートル未満であり、アルミナ形成成分の平均粒径
は約2マイクロメートル未満である。原料を効果的な量
のピヒクルおよび成形助剤とよく混合して、原料に塑性
成形適性および生強度を付与し、原料から塑性混合物を
形成する。原料から生の物体を形成し、乾燥させる。生
の物体を、室温から約1360℃より1435℃までの最高温度
に、少なくとも約315℃/時間の平均加熱速度で加熱し
て、最高温度で約0.05時間から約4.4時間に亘り保持
し、少なくとも一つの方向において、約 $15 \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 未
満の平均熱膨張係数を有する、主にコージエライトであ
る物体を製造する。ここで、室温から該最高温度で保持
した終わりまでの全加熱時間は約4.5時間未満である。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 コージエライト体を製造する方法であって、

- a) 数量 R が、
 0.140 (ムライト粉末の重量%)
 +0.433 (SiO₂ 粉末の重量%)
 +0.0781 (αアルミナ粉末の重量%) (αAl₂O₃ 粉末の平均粒径)
 +0.0872 (Al(OH)₃ の重量%) (Al(OH)₃ 粉末の平均粒径)
 +0.00334 (SiO₂ 粉末の重量%) (尖晶石粉末の重量%)
 +2.330 log₁₀ (1 + (MgO 形成成分の重量%) (か焼カオリンの重量%))
 -0.244 (MgO 形成成分の重量%)
 -0.167 (分散性高表面積 Al₂O₃ 形成成分の重量%)
 +1.1305 (最高温度での加熱時間)⁻¹

として定義されるときに、該数量 R が約 10.156 未満となるように選択された、タルク、か焼タルク、MgO 形成成分、アルミン酸マグネシウム尖晶石、SiO₂ 形成成分、Al₂O₃ 形成成分、カオリン、か焼カオリン、ムライトおよびこれらの組合せからなる群より選択されるコージエライト形成原料を提供し、

b) 該原料を効果的な量のビヒクルおよび成形助剤とよく混合して、該原料に塑性成形適性および生強度を付与し、該原料より塑性混合物を形成し、

c) 該原料より生の物体を成形し、

d) 該生の物体を乾燥させ、

e) 該生の物体を、室温から約 1360℃ より 1435℃ までの最高温度に、少なくとも約 315℃ / 時間の平均加熱速度で加熱して、該最高温度で約 0.05 時間から約 4.4 時間に亘り保持し、ここで、室温から該最高温度で保持した終わりまでの全加熱時間が約 4.5 時間未満であり、これにより、少なくとも一つの方向において、約 25℃ から約 800℃ までに亘り、約 $15 \times 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ 未満の平均熱膨張係数を有する、主にコージエライトである物体を製造する各工程からなることを特徴とする方法。

【請求項 2】 前記原料が、タルク、尖晶石、およびカオリンの第一の組合せ；タルク、尖晶石、カオリン、およびか焼カオリンの第二の組合せ；タルク、MgO 形成成分、およびカオリンの第三の組合せ；MgO 形成成分、カオリン、およびシリカ粉末の第四の組合せ；タルク、カオリン、および Al₂O₃ 形成成分の第五の組合せ；並びにタルク、カオリン、Al₂O₃ 形成成分、およびか焼カオリンの第六の組合せからなる群より選択される組合せにより提供されることを特徴とする請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】 前記原料が、前記第一の組合せおよび前記第二の組合せからなる群より選択される組合せにより提供され、前記カオリンが約 3 マイクロメートル未満の

平均粒径を有することを特徴とする請求項 2 記載の方法。

【請求項 4】 前記原料が前記第四の組合せにより提供され、前記カオリンが約 3 マイクロメートルより大きい平均粒径を有することを特徴とする請求項 2 記載の方法。

【請求項 5】 前記原料が、前記第二の組合せおよび前記第六の組合せからなる群より選択される組合せとして提供され、前記か焼カオリンが内部に少なくとも約 1 重量%のムライト微結晶を有することを特徴とする請求項 2 記載の方法。

【請求項 6】 前記原料が、前記第五の組合せおよび前記第六の組合せからなる群より選択される組合せとして提供され、前記 Al₂O₃ 形成成分が、約 2.0 マイクロメートル未満の平均粒径および／または約 5 m² / g より大きい比表面積を有することを特徴とする請求項 2 記載の方法。

【請求項 7】 前記 Al₂O₃ 形成成分が、粒子の比表面積が約 10 m² / g より大きい分散性高表面積粉末またはゾルとして提供されることを特徴とする請求項 6 記載の方法。

【請求項 8】 前記タルクの平均粒径が約 4.0 マイクロメートル未満であることを特徴とする請求項 6 記載の方法。

【請求項 9】 前記カオリンの平均粒径が約 3.0 マイクロメートルより大きいことを特徴とする請求項 8 記載の方法。

【請求項 10】 前記原料が押出しにより成形されることを特徴とする請求項 1 記載の方法。

【請求項 11】 前記原料がハニカム構造体に押し出されることを特徴とする請求項 10 記載の方法。

【請求項 12】 コージエライト体を形成する方法であって、

a) 原料のタルク、アルミナ形成成分、およびシリカを組み合わせ、ここで、該タルクの平均粒径が約 4 マイクロメートル未満であり、該アルミナ形成成分の平均粒径が約 2 マイクロメートル未満であり、

b) 前記原料を効果的な量のビヒクルおよび成形助剤とよく混合して、該原料に塑性成形適性および生強度を付与し、該原料から塑性混合物を形成し、

c) 該原料から生の物体を形成し、

d) 該生の物体を乾燥させ、

e) 該生の物体を、室温から約 1360℃ より 1435℃ までの最高温度に、少なくとも約 315℃ / 時間の平均加熱速度で加熱して、該最高温度で約 0.05 時間から約 4.4 時間に亘り保持し、ここで、室温から該最高温度で保持した終わりまでの全加熱時間が約 4.5 時間未満であり、これにより、少なくとも一つの方向において、約 25℃ から約 800℃ までに亘り、約 $15 \times 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ 未満の平均熱膨張係数を有する、主にコージエライトである物体を製造する

各工程からなることを特徴とする方法。

【請求項 1 3】 前記原料が押出しにより成形されることを特徴とする請求項 1 2 記載の方法。

【請求項 1 4】 前記原料がハニカム構造体に押し出されることを特徴とする請求項 1 3 記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】 本発明は、低膨張体を製造するのに必要な焼成時間が実質的に減少したコージエライト体を製造する方法に関するものである。より詳しくは、その物体は押出しにより形成される。さらに詳しくは、この物体はハニカム構造を有している。

【0 0 0 2】

【従来の技術】 ハニカム構造を有するコージエライト体は、以下に限定されるものではないが、例えば、自動車の排気ガスを転化する触媒用の基体として、またはディーゼル微粒子のフィルタとして、または熱交換器のコアとして使用するのに特に適している。コージエライトをこれらの用途に用いることが、その耐熱衝撃性が良好であるために好ましい。耐熱衝撃性は、熱膨張係数 (CTE) に逆比例する。すなわち、低熱膨張のハニカムは、耐熱衝撃性が良好であり、使用中に遭遇する幅広い温度の変動にも耐えることができる。

【0 0 0 3】 鉍物のコージエライトは本質的に低い CTE (約 $17 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ (25-800 $^\circ\text{C}$)) を有しているけれども、ある単純なまたは複雑な天然もしくは合成の原料 (例えば、カオリン+タルク+アルミナ; マグネシア+アルミナ+シリカ; 尖晶石+シリカ) の反応により形成されるコージエライトセラミックは、ずっと低い CTE を示すことがある。これらの低膨張の達成は、核形成およびコージエライトの成長に関係する三つの微細構造的 30 特性: 微小亀裂、結晶の配向、および残留相に依存する。

【0 0 0 4】 微小亀裂は、その結晶軸に沿ったコージエライトの熱膨張における異方性に依存する。焼成後の冷却中に生じる熱応力により微小亀裂が形成される。再加熱中に、セラミック体の熱膨張は、微小亀裂が再度閉じられることによりある程度適合され、セラミックのバルク CTE が減少する。セラミック体内に微小亀裂が存在することは、このセラミック体の熱膨張曲線におけるヒステリシスにより証明される。 40

【0 0 0 5】 焼結中にコージエライト結晶の非ランダム配向が発達することもまた、熱膨張に影響を及ぼす。コージエライト形成バッチのセルラー体の押出しにより、管状および板状原料がアライメントまたはへき開され、このことにより、コージエライト結晶の負の膨張の c 軸がハニカム壁の平面内にある傾向にあるコージエライト結晶が成長する。この微細構造特性はさらに、ハニカムの軸および半径の寸法両方における CTE が減少することに寄与する。コージエライト結晶がハニカムのセル壁 50

の平面にある c 軸の方向に配向される程度が、その壁の焼成されたままの表面の x 線回折測定 (XRD) により測定される。特に、コージエライト結晶からの (110) および (002) 反射の XRD 強度 (六角インデキシングに基づく) が、セル壁の焼成されたままの表面について測定される。(110) 反射の強度 I (110) は、壁の平面にある c 軸の方向に横たわる結晶の分画に比例し、(002) 反射の強度 I (002) は、セル壁に対して直角に成長する結晶の分画に比例する。「I 比」は、以下の関係により定義される:

【0 0 0 6】

【数 1】

$$I = \frac{I(110)}{I(110) + I(002)}$$

【0 0 0 7】 I 比は、全てのコージエライト結晶がセル壁に対して垂直な c 軸の方向に配向されている物体に関する 0.0 から、全ての結晶が壁の平面内にある c 軸の方向に横たわっている物体の 1.00 までに亘る。コージエライト結晶が無作為に配向されている物体が、約 0.655 と等しい I 比を示すことが実験的に分かった。

【0 0 0 8】 最後に、コージエライト体において低 CTE を達成するために、ガラス、クリストバライト、ムライト、アルミナ、尖晶石、およびサファイアのような高膨張の残留相が焼結後に物体内に最小限に存在するように、コージエライトを形成する原料の反応が実質的に完全に進行することが必要である。

【0 0 0 9】 したがって、低熱膨張のコージエライト体の形成は、コージエライト原料の核形成および続いての成長に依存する。焼成スケジュールと原料の性質との間には、長いスケジュールで焼成されたときに低 CTE セラミックを生じるバッチは、短いスケジュールでは高膨張となり、その逆も同様となるような相互作用が存在する。特に、スケジュールを短縮することにより、バッチの反応が不完全となり、高膨張の残留相が存在することにより、CTE が増大するものもあるかもしれない。あるいは、焼成速度を速くし、スケジュールを短縮させると、微小亀裂の量が増加することにより、他のバッチの膨張が減少することもある (コージエライトを形成する反応がほぼ完全であるとする)。 40

【0 0 1 0】 現在、コージエライト形成セルラーセラミックは、特定の期間では約 10 $^\circ\text{C}$ /時間から 200 $^\circ\text{C}$ /時間までの加熱速度で焼成されており、平均加熱速度は、25 $^\circ\text{C}$ から最高温度までの範囲に亘り、約 30 $^\circ\text{C}$ /時間から約 70 $^\circ\text{C}$ /時間までである。最高温度での均熱時間は約 6 時間から約 12 時間までの範囲に亘り、全焼成サイクルは、約 25 時間よりも長い。

【0 0 1 1】 全焼成時間が実質的に 20 時間未満、好ましくは 5 時間未満である、低熱膨張のコージエライト体を製造する方法には、いくつかの利点がある。その利点の中でも、エネルギー消費が少なく、生産性が高い設備

を使用することがより効率的である。

【0012】

【発明の構成】本発明のある形態によれば、コージエライト体を製造する方法であって、数量Rが約10.156未満となるように、タルク、か焼タルク、MgO形成成分、アルミン酸マグネシウム尖晶石、SiO₂形成成分、Al₂O₃形成成分、カオリン、か焼カオリン、および／またはムライトのようなコージエライト形成原料を用意する工程を含む方法を提供する。Rは以下のように定義される：

0.140 (ムライト粉末の重量%)
 +0.433 (SiO₂粉末の重量%)
 +0.0781 (αアルミナ粉末の重量%) (αAl₂O₃粉末の平均粒径)
 +0.0872 (Al(OH)₃の重量%) (Al(OH)₃粉末の平均粒径)
 +0.00334 (SiO₂粉末の重量%) (尖晶石粉末の重量%)
 +2.33010g₁₀ (1 + (MgO形成成分の重量%) (か焼カオリンの重量%))
 -0.244 (MgO形成成分の重量%)
 -0.167 (分散性高表面積Al₂O₃形成成分の重量%)
 +1.1305 (最高温度での加熱時間)⁻¹

原料を効果的な量のビヒクルおよび成形助剤とよく混合し、原料に塑性成形適性および生強度を付与し、塑性混合物を形成する。生の物体を形成し、これを乾燥させ、1時間当たり少なくとも約315℃の平均加熱速度で、室温から、約1360℃より約1435℃までの最高温度まで加熱して、約0.05時間から約4.4時間までに亘り最高温度で保持する。室温から、最高温度で保持した終わりまでの全加熱時間は、約4.5時間未満である。形成された物体は主に、少なくとも一つの方向において、約15×10⁻¹℃⁻¹未満の、約25℃から約800℃までの平均熱膨張係数を有するコージエライトである。

【0013】本発明の別の形態によれば、原料は、タルク、アルミナ形成成分、およびシリカであり、ここで、タルクの平均粒径が約4マイクロメートル未満であり、アルミナ形成成分の平均粒径が約2マイクロメートル未満である。

【0014】本発明は、三つの直交方向のうちの少なくとも一つにおいて、約15×10⁻¹℃⁻¹未満の、25℃から800℃までの平均熱膨張係数(CTE)を有するコージエライト体を製造する方法であって、マグネシウム、アルミニウム、およびケイ素を含有するある原料を互いに混合し、押出しのような手法により生の物体を製造し、この物体を、室温から最高温度まで1時間当たり少なくとも約315℃の平均加熱速度で、約1360℃から約1435℃までの最高温度まで加熱して、約0.05時間から約4.4時間までに亘り最高温度で保持する各工程からなる方法に關するものである。室温から、最高温度での均熱の終わり

までの全加熱時間は、約4.5時間未満である。

【0015】全ての粒径は、沈降技術により測定した平均粒径である。

【0016】別記しない限り、全てのパーセントは重量に基づくものである。

【0017】原料

焼成の際の互いの反応によりコージエライトを形成する原料を選択する。そのような原料の例としては、タルク、か焼タルク、MgO形成成分、アルミン酸マグネシウム尖晶石、SiO₂形成成分、Al₂O₃形成成分、カオリン、か焼カオリン、およびムライトが挙げられる。

【0018】Al₂O₃形成成分は、Al₂O₃自体または焼成されるとAl₂O₃に転化される水溶性の低い他の材料を意味する。Al₂O₃形成成分の例としては、アルファアルミナ、Al(OH)₃、および分散性高表面積Al₂O₃形成成分が挙げられる。

【0019】分散性高表面積Al₂O₃形成成分または供給源は、粉末またはゾルとして提供しても差し支えない。分散性は、非常に微細な粒子の凝集物が壊れて、成分粒子に分散できることを意味する。高表面積は、約10m²/gより大きい、好ましくは約40m²/gより大きい表面積を意味する。そのような粉末の例としては、ベーマイト、擬ベーマイト、ガンマ相アルミナ、デルタ相アルミナ、または他のいわゆる遷移アルミナが挙げられる。MgO形成成分は、MgO自体、または焼成されたときにMgOに転化される、Mg(OH)₂、MgCO₃、またはこれらの組合せのような水溶性の低い他の材料を意味する。

【0020】シリカ形成成分は、例えば、石英、溶融シリカ、コロイドシリカ粉末またはゾル、および／またはケイ素有機金属化合物であって差し支えない。

【0021】本発明に用いられる組成は好ましくは、公称で、約12%から16%までの酸化マグネシウム、約33%から38%までの酸化アルミニウム、および約49%から54%までのシリカから実質的になる。最も好ましい組成は、公称で、約12.5%から15.5%までの酸化マグネシウム、約33.5%から37.5%までの酸化アルミニウム、および約49.5%から53.5%までのシリカから実質的になる。

【0022】加熱時間がより長いこと、アルファアルミナまたは水酸化アルミニウムの原料の含有量が少ないこと、アルファアルミナまたは水酸化アルミニウムが存在する場合にその粒径が微細であること、並びにシリカ粉末の量が最小であることにより、CTEが低くなる。そのような加工条件および原料の特性により、所望のコージエライト相を形成する原料の反応が促進される。原料として遊離シリカが存在する場合、尖晶石原料の量は好ましくは少ない。しかしながら、遊離シリカが少ないかまたは含まれていないときに、尖晶石でアルファアルミナまたは水酸化アルミニウムを置き換える場合には、原

料としての尖晶石は、CTEを低下させる上で好ましい。シリカ粉末を用いる場合、および／またはアルファアルミナまたは水酸化アルミニウムの粒径が粗い場合、均熱時間が長いことおよび／または均熱温度が高いことが特に効果的である。ムライト粉末は、コージエライトの好ましい配向を減少させ、微小亀裂の程度も減少させるので、AlおよびSiの供給源としてムライト粉末を少なく使用することが好ましい。藍晶石またはケイ線石（両者とも Al_2SiO_5 ）が、CTEを上昇させる上で、ムライト（ Al_2SiO_5 ）と同様に挙動することが予測されている。しかしながら、これらのアルミノケイ酸塩原料はおそらく、バッチ中のカオリンと置換された場合、亀裂を減少させるのに役立つであろう。MgO形成成分およびか焼カオリンを組み合わせて使用することは、この組合せのために、結晶配向および微小亀裂が減少することによりCTEが上昇するので、好ましくは最小限とする。しかしながら、か焼カオリンが含まれない場合、コージエライトの成長および低CTEの達成を促進させる上で、MgO形成成分を使用することが好ましい。分散性高表面積 Al_2O_3 形成粉末またはゾルを使用することも、CTEを減少させる上で好ましい。

【0023】コージエライト体を形成する原料は、少なくとも、

約10.156未満であり：

0.140（ムライト粉末の重量％）

+0.433（ SiO_2 粉末の重量％）

+0.0781（ α アルミナ粉末の重量％）（ α - Al_2O_3 粉末の平均粒径）

+0.0872（ $Al(OH)_3$ の重量％）（ $Al(OH)_3$ 粉末の平均粒径）

+0.00334（ SiO_2 粉末の重量％）（尖晶石粉末の重量％）

+2.3301 g/g_0 （ $1 + (MgO形成成分の重量\%)$ ）
（か焼カオリンの重量％）

-0.244（MgO形成成分の重量％）

-0.167（分散性高表面積 Al_2O_3 形成成分の重量％）

+1.1305（最高温度での加熱時間）⁻¹

である数量Rとの関係を満たすものである。

【0024】カオリンを含有する原料混合物において、カオリンの一部または全てをか焼カオリンと置き換えて、生の物体の焼成中に破損する傾向を減少させても差し支えない。か焼カオリンを使用する場合には、か焼カオリンは好ましくは、平板状態を有する粒子から主になり、好ましくは、以前の粘土粒子内である程度ムライトを形成するのに十分に高い温度でか焼される。か焼カオリン粒子内のムライトは、原料混合物内に微粒子ムライトが存在する場合とは反対に、CTEを増大させない。か焼カオリンを含有する混合物において、か焼カオリンが少なくとも約1重量％のムライト微結晶を有することが好ましい。

【0025】焼成サイクルおよび原料に対するCTEの関係を、表1から3までの実施例を参照して評価する。

【0026】約5%未満のムライトおよび約5%未満のシリカ粉末を使用して、短い焼成時間で低CTEを達成するために、以下の6種類のバッチが好ましい：(1)タルク、尖晶石、およびカオリン、(2)タルク、尖晶石、カオリン、およびか焼カオリン、(3)タルク、MgO形成成分、およびカオリン、(4)MgO形成成分、カオリン、およびシリカ粉末、(5)タルク、カオリン、および Al_2O_3 形成成分、並びに(6)タルク、カオリン、 Al_2O_3 形成成分、およびか焼カオリン。

【0027】第一と第二の組合せに関して、カオリンは好ましくは、約3マイクロメートル未満の平均粒径を有する。

【0028】第四の組合せに関して、カオリンは好ましくは約3マイクロメートルより大きい平均粒径を有する。

【0029】第五と第六の組合せに関して、アルミナ形成成分が、約2.0マイクロメートル未満の平均粒径および／または約5 m^2/g より大きい比表面積を有することが好ましい。

【0030】第五と第六の原料の組合せに関して特に有利な混合物は、アルミナ形成成分が約2.0マイクロメートル未満の平均粒径および／または約5 m^2/g より大きい比表面積を有するものであり、アルミナ形成成分は、アルミナ形成成分の比表面積が約10 m^2/g よりも大きい分散性高表面積粉末またはゾルとして提供されるものである。分散性高表面積のアルミナ形成成分は好ましくは、ペーマイト、擬ペーマイト、またはガンマ相アルミナである。

【0031】第五または第六の原料の組合せに関するさらに他の有利な混合物は、アルミナ形成成分が約2.0マイクロメートル未満の平均粒径および／または約5 m^2/g より大きい比表面積を有し、タルクの平均粒径が約4.0マイクロメートル未満であるものである。これらの後者の場合には、カオリンの平均粒径が約3.0マイクロメートルより大きいことが特に有利である。

【0032】別の実施の形態において、別の有利な原料の組合せは、タルク、アルミナ形成成分、およびシリカであり、ここで、タルクの平均粒径は約4マイクロメートル未満であり、アルミナ形成成分の平均粒径は約2マイクロメートル未満である。この組合せは、上述したRの所定値により制限されない。

【0033】原料は、 $K_2O + Na_2O + CaO$ の合計が約0.5%未満となるように選択される。

【0034】原料は、物体に成形されたときに原料に塑性成形適性および生強度を付与するビヒクルおよび成形助剤と混合される。成形を押出しにより行う場合には、押出助剤は、最も典型的に、セルロースエーテル有機結合剤であり、潤滑剤は、ステアリン酸ジグリコールまた

はナトリウムアンモニウムであるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【 0 0 3 5 】有機結合剤は、物体に成形するための、混合物の塑性に寄与する。本発明による可塑化有機結合剤は、セルロースエーテル結合剤を称する。本発明による典型的な有機結合剤の例としては、メチルセルロース、エチルヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシブチルメチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ヒドロキシエチルメチルセルロース、ヒドロキシブチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ナトリウムカルボキシメチルセルロース、およびこれらの混合物が挙げられる。メチルセルロースおよび／またはメチルセルロース誘導体が本発明を実施する有機結合剤として特に適しており、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、またはこれらの組合せが好ましい。セルロースエーテルの好ましい供給源は、ダウケミカル社から得られるメトセル A 4 M、F 4 M、F 2 4 0、および K 7 5 M である。メトセル A 4 M はメチルセルロースであるが、メトセル F 4 M、F 2 4 0、および K 7 5 M はヒドロキシプロピルメチルセルロースである。

【 0 0 3 6 】有機結合剤の含有量は典型的に、原料に基づいて、約 3 % から約 6 % までである。

【 0 0 3 7 】ビヒクルは、無機、すなわち、大部分が水からなっているとしても差し支えなく、これは、排他的ではなく、典型的に、約 28 % から約 46 % までである。あるいは、ビヒクルは有機であっても差し支えない。水を使用することが好ましいが、所望であれば、低級アルカノールのような蒸発性有機液体で全てまたは部分的に置き換えても差し支えない。

【 0 0 3 8 】有機結合剤、ビヒクルおよび他の添加剤の重量パーセントは、原料に関してさらに添加するものとして計算されている。

【 0 0 3 9 】次いで、混合物を生物体に成形する。好ましい成形方法は、ダイを通した押出しによるものである。押出しは、水圧ラム押出プレス、二段脱気一軸オーガー押出機、もしくは吐出端にダイアセンブリが取り付けられた二軸スクリュミキサーを用いて行っても差し支えない。後者において、バッチ材料をダイに押し込むのに十分な圧力を発生させるために、材料および他の加工条件にしたがって、適切なスクリュ部材を選択する。

【 0 0 4 0 】本発明による物体は、どのような都合のよいサイズおよび形状を有していても差し支えない。しかしながら、この工程は、ハニカム、特に約 7.6 cm (3 インチ) 未満の直径を有するもののようなセルラーモノリス体の製造に特に適している。セルラー体には、触媒支持体、ディーゼル微粒子フィルタ、熔融金属フィルタ等のフィルタ、熱交換器のコアのような数多くの用途が

見出されている。

【 0 0 4 1 】一般的に、ハニカムのセル密度は、235 セル / c m² (約 1500 セル / 平方インチ) から 15 セル / c m² (約 100 セル / 平方インチ) までに亘る。これらに加えて通常使用されているハニカムの例としては、以下に限定されるものではないが、約 94 セル / c m² (約 600 セル / 平方インチ)、約 62 セル / c m² (約 400 セル / 平方インチ)、または約 47 セル / c m² (約 300 セル / 平方インチ) を有するもの、および約 31 セル / c m² (約 200 セル / 平方インチ) を有するものが挙げられる。典型的な壁厚は、例えば、約 62 セル / c m² (約 400 セル / 平方インチ) のハニカムに関して、約 0.15 mm (約 6 ミル) である。壁 (ウェブ) 厚は、典型的に、約 0.1 mm から約 0.6 mm (約 4 ミル から 約 25 ミル) までに亘る。物体の外部サイズおよび形状は、用途により制御される、例えば、自動車の用途においては、エンジンのサイズおよび取付けに利用できる空間等により制御される。約 15 から約 30 セル / c m² (約 100 から 約 200 セル / 平方インチ) のセル密度および約 0.30 から 約 0.64 mm (約 12 から 約 25 ミル) の壁厚を有するハニカムが、ディーゼル微粒子フィルタ用途に特に適している。本発明は、非常に薄い壁、例えば、0.13 mm (5 ミル) 以下の壁を有するハニカムにとって特に有利である。壁がより薄いハニカム、例えば、本発明の混合物のいくつかに関して、特に、その全ての直径における平均粒径が 3 マイクロメートル未満である粘土、アルミナ、およびタルクを含有する混合物について 0.025 - 0.1 mm (1 - 4 ミル) の壁厚を有するハニカムを製造することができる。

【 0 0 4 2 】次いで、生の物体を、例えば、オープンまたは誘電乾燥のような、生のコージエライト体用の従来の方法にしたがって乾燥させる。

【 0 0 4 3 】次いで、乾燥させた物体を、室温から約 13 60 ° C より 1435 ° C までの最高温度まで、上述した条件下で焼成する。平均加熱速度は、コージエライトセラミック、例えば、ハニカムを焼成するのに通常用いられている加熱速度よりもかなり急速であるけれども、物体が収縮または吸熱反応を経験する焼成スケジュールのある期間には、加熱速度を遅くしても差し支えない。したがって、例えば、約 400 ° C と 550 ° C との間 (カオリンの水分損失) および約 800 ° C と 950 ° C との間 (タルクの水分損失)、並びに約 950 ° C と 1150 ° C との間 (高収縮領域) において、200 ° C / 時間以下の加熱速度でタルクおよびカオリンを含有する物体を焼成することが望ましい。しかしながら、加熱速度は、焼成スケジュールの他の期間には加速させて、約 25 ° C から最高温度まで、少なくとも約 315 ° C / 時間の平均速度とすることができる。本発明の方法の急速焼成サイクルは、ローラーハース窯内の焼成またはマイクロ波焼結による焼成に特に適している。

【 0 0 4 4 】次いで、焼成した物体を、実際に短時間で室温まで冷却する。

【0045】本発明の方法にしたがって物体を調製する場合、この物体は、25℃から800℃まで、約 $15 \times 10^{-7} \text{℃}^{-1}$ のCTEを示す。

【0046】容積多孔率が約5%から約35%までに亘るのが観察されるが、細孔形成剤を加えて、焼成物体内の多孔率の容積分画を増大させても差し支えない。中央細孔サイズは、原料の粒径に応じて約0.2ミクロンから約1.3ミクロンまでに亘り、おそらくより大きい細孔サイズまで拡大できる。

【0047】

【実施例】本発明をより詳しく説明するために、以下に非限定実施例を示す。全ての部、部分、および百分率は、別記しない限り重量に基づくものである。

【0048】表1は、本発明の方法および比較の方法にしたがって調製した組成物に使用した原料を列記している。実施例および比較例の焼成スケジュールが表2に示され、実施例および比較例の物理的特性が表3に示されている。全てのバッチを、水、メチルセルロース、およびステアリン酸ナトリウムと混合し、2.54cm（1インチ）の直径、62セル/cm²（400セル/平方インチ）の密度、および0.2mm（8ミル）の壁厚を有するハニカムとして押し出した。全てのハニカムを電熱炉内で焼成した。約40時間より長い焼成は、炭化ケイ素「グローバー」炉内で行ったが、全ての焼成は、ニケイ化モリブデン加熱素子を備えた炉内で行った。

【0049】焼成サイクルが表3に示したように約4.5時間未満である本発明の実施例および比較例の全ての熱膨張が、以下に論じるように、実施例83を除いて、原料の制限方程式にしたがっている。すなわち、Rの値は、全ての実施例に関して10.156未満であり、焼成サイクルが約4.5時間未満である全ての比較例に関して10.156より大きい。熱膨張は、ハニカムセラミックの開放チャネルの長さの平行な方向に沿って測定した。

【0050】MgAl₂O₄尖晶石を含有する原料の組合せ

実施例1から5は、タルクの平均粒径が約6.1マイクロメートルであり、カオリンの平均粒径が少なくとも0.4マイクロメートルほど微細であるか、または少なくとも約7.4マイクロメートルほど粗い場合にタルク+カオリン+尖晶石からなる原料の組合せから低CTE物体を形成する本発明の方法を示すものである。本発明の実施例6および7は、タルクの平均粒径を少なくとも約1.6マイクロメートルほど微細に減少させても差し支えないことを示している。実施例8は、少なくともある程度のカオリンを焼カオリンと置き換えても差し支えないことを示している。

【0051】比較例9は、シリカ粉末をSiO₂の唯一の供給源として用い、焼成サイクルが約4.5時間未満であるときに非常に高いCTEが得られることを示している。このことは、この比較例に関して計算したRの値

が、本発明の方法に関する約10.156の制限値よりも大きい、約31.3であるという事実と一貫している。比較例10は、焼成サイクルを延長して、以下の原料の反応を完全に行わせた場合に、尖晶石+シリカ粉末の原料の組合せに関して、低CTEが得られることを示している。

【0052】MgO形成成分を含有する原料の組合せ
実施例11から18まで、および実施例20から23までは、タルクの平均粒径が約6.1マイクロメートルであり、MgO形成成分の平均粒径が、少なくとも0.8マイクロメートル（組成番号8）程微細、または少なくとも約6.5マイクロメートル（組成番号9および10）程粗くても差し支えない、タルク+カオリン+MgO形成成分の混合物に基づく本発明の方法を示している。シリカ粉末をほとんどまたは全く含有しておらず、粒径が粗いかもしくは表面積の小さい水酸化アルミニウム粉末またはアルファアルミナをほとんどまたは全く含有していない原料混合物内のコージエライトの成長速度が速いことにより、少なくとも1.8時間ほどの短い焼成サイクルに関して、低CTEが得られる。しかしながら、比較例19は、組成番号9をより長く遅いサイクルで焼成した場合、微小亀裂の量が少ないために高CTEが得られることを示している。

【0053】実施例24および25は、タルクの平均粒径が、カオリンおよびMgOを含有する原料混合物において少なくとも約1.6マイクロメートル程微細であって差し支えないことを示している。

【0054】実施例26および28は、MgO+カオリン+シリカ粉末の混合物を、約4.5時間未満で焼成したときに、約 $15 \times 10^{-7} \text{℃}^{-1}$ 未満のCTEが得られることを示している。この低いCTEは、広範囲に亘る微小亀裂の結果である。この物体の微細構造は、低I比により示されるように、コージエライト結晶のセル壁の平面にあるc軸の方向に優先的な配向をほとんど示さない。比較例27および29は、これらの原料混合物により、従来のように遅い加熱速度を用いたときに高CTEが得られることを示している。

【0055】実施例30は、原料がまだ、「R」が約10.156未満であるという必要条件を満たしているとして、MgO+カオリン+シリカの混合物内のカオリンをある程度、アルミナ形成成分および追加のシリカ粉末と置き換えても差し支えなく、それにより、まだ約 $15 \times 10^{-7} \text{℃}^{-1}$ 未満のCTEを有する物体が得られることを示している。

【0056】実施例31は、MgO、タルク、カオリン、および焼カオリンの組合せが、「R」の値が10.156未満であるときに、本発明を構成することを示している。この原料をより遅い加熱速度で焼成すると、比較例32に見られるように、約 $15 \times 10^{-7} \text{℃}^{-1}$ より大きいCTEが得られる。実施例33は、原料のこの組合せにおいて、タルクの粒径が、少なくとも約6.1マイクロメートル程粗く

10

20

30

40

50

てもよいことを示している。

【0057】実施例34は、 MgO + か焼カオリン + シリカ粉末の混合物により、 $15 \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 未満のCTEが得られることを示している。しかしながら、このCTEは、他の実施例の多くよりも高く、この原料の組合せに関する高い「R」値と一貫している。比較例35は、この混合物を従来の遅いスケジュールにしたがって焼成すると、 $15 \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ より大きいCTEが得られることを示している。

【0058】比較例36は、 MgO + 微細アルミナ + シリカ粉末の組合せは、本発明の方法を構成しないことを示している。この高いCTEは、マグネシアとアルミナとの間の反応により形成された多量の、高熱膨張の残留尖晶石相の結果である。 $15 \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ より大きいCTEは、この原料混合物に関する「R」値が、10.156の制限値よりも大きい20.5であるという事実と一貫している。比較例37は、 MgO + 微細アルミナ + シリカ粉末により、焼成サイクルを長く延長したときに低CTE物体が得られることを示している。

【0059】比較例38はさらに、 $Mg(OH)_2 + 3$ マイクロメートルの平均粒径を有する $Al(OH)_3$ + シリカの混合物は、本発明の方法を構成しないことを示している。計算した「R」値は、本発明の方法に関する10.156の上限よりも大きい25.8であり、 $31.6 \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ の高いCTEは、物体内にある多量の残留尖晶石の結果である。

【0060】タルク + カオリン + アルミナ形成成分を含有する原料の組合せ

実施例39から42までは、タルク + 微細カオリン + 微細アルミナの組合せを、タルクの平均粒径が少なくとも1.6マイクロメートル程微細であるものと、少なくとも6.1マイクロメートル程粗いものに関して、4.5時間未満焼成すると、低CTE物体が得られることを示している。

【0061】実施例43は、ある程度のカオリンをシリカ粉末およびより微細なアルミナと置き換えて、速いスケジュールで低CTE物体を得られることを示している。

【0062】比較例44は、カオリンの一部を、粗い粒径を有する多量のアルミナおよび $Al(OH)_3$ 、並びに多量のシリカ粉末と置き換えることにより、 $15 \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ より大きいCTEとなることを示している。この高膨張は、多量の残留尖晶石の結果であり、この原料の組合せに関して計算した高「R」と一貫している。比較例45は、コージエライト形成反応が進行する時間が長くなれば、これらの原料によりより低いCTEが得られることを示している。

【0063】実施例46は、タルク + カオリン + 高表面積を有する高分散性 Al_2O_3 粉末の組合せに関して、特に低いCTEが得られることを示している。

【0064】実施例47は、タルク + カオリン + 微細アルミナの混合物を4.5時間に亘り焼成すると、たとえばカオ

リンが少なくとも7.4マイクロメートル程の粗い平均粒径を有する場合でも、低CTE物体が得られることを示している。実施例48は、このような混合物は、たとえば、タルクの平均粒径がカオリンの平均粒径よりもずっと小さい場合でさえも、本発明を構成することを示している。

【0065】実施例49および50は、タルク + カオリン + 4.5マイクロメートル程の粗い平均粒径を有するアルミナの混合物を4.5時間未満に亘り焼成することは本発明を構成することを示している。しかしながら、このCTEは、より微細なアルミナ粉末を用いた場合ほどは低くなく、粗いアルミナ含有混合物に関して計算した高い「R」と一貫している。

【0066】タルク + カオリン + か焼カオリン + アルミナ形成成分を含有する原料の組合せ

実施例51から53まで、55から63まで、および65から72までは、タルク + 微細カオリン + か焼カオリン + 微細アルミナの混合物を4.5時間未満に亘り焼成すると、少なくとも6.1マイクロメートル程粗い平均粒径のタルクおよび少なくとも1.6マイクロメートル程微細な平均粒径のタルクに関して、 $15 \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 未満のCTEを有する物体が得られることを示している。しかしながら、比較例54、64および73は、たった0.2時間のみの超速サイクルでこれらの物体を焼成すると、残留尖晶石の量が大きくなり、 $15 \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ より大きいCTEが得られる。これに応じて、そのような短いサイクルで焼成したこれらの原料混合物に関して計算した「R」は、10.156の本発明の制限よりも大きくなる。

【0067】実施例74は、タルク + カオリン + か焼カオリン + 高表面積を有する高分散性 Al_2O_3 粉末の混合物に関して、これを4.5時間未満に亘り焼成すると、特に低いCTEが得られることを示している。

【0068】実施例75から80までは、アルミナの平均粒径が4.5マイクロメートル程粗い場合でさえ、タルク + カオリン + か焼カオリン + アルミナ ± シリカ粉末の混合物に関して、 $15 \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 未満のCTEが得られることを示している。しかしながら、粗いアルミナは、微細なアルミナを用いた場合よりも膨張が大きく、計算した「R」値が大きいことと一貫している。

【0069】タルク + アルミナ形成成分 + シリカを含有する原料の組合せ

比較例81は、タルクの平均粒径が6.1マイクロメートルである場合、タルク + アルミナ + シリカの混合物を4.5時間に亘り焼成したときに、 $15 \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ より大きいCTEが得られることを示している。計算した「R」値は、これに応じて10.156よりも大きい。比較例82は、この原料の組合せを従来の長いスケジュールで焼成すれば、低CTE物体を製造できることを示している。

【0070】実施例83は、この方法に関して計算した「R」値が10.156の上限よりも大きいことにもかかわら

ず、タルク+アルミナ+シリカの混合物を3.4時間のサイクルで焼成すると、たった $10 \times 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ のCTEを有する物体が製造されることを示している。これは、一般原則の例外である。このように、タルクの平均粒径が約4マイクロメートル未満であり、アルミナの平均粒径が約2マイクロメートルである場合、タルク+アルミナ+シリカの混合物を4.5時間未満に亘り焼成すると、 $15 \times 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ 未満のCTEを有する物体を製造することができる。

【0071】比較例84は、粗いタルク+粗いアルミナ+シリカの混合物を4.5時間未満に亘り焼成すると、 $15 \times 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ 未満のCTEが得られず、この方法に関する「R」値が大きいことと一貫していることを示している。しかしながら、比較例85は、この組合せを長いサイ

クルで焼成すれば、低CTE物体が得られることを示している。

【0072】ムライトを含有する原料の組合せ

比較例86から89までは、多量のムライト粉末を含有する原料の組合せでは、速いまたは遅いスケジュールで焼成するか否かにかかわらず、 $15 \times 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ 未満のCTEを有する物体が製造されないことを示している。

【0073】本発明をある説明の特定の実施例に関して詳細に記載してきたが、本発明はこれらに限定されると考えるべきではなく、本発明の精神および特許請求の範囲から逸脱せずに別の様式で実施してもよい。

【0074】

【表1】

表 1
実施例および比較例で用いた原料の重量百分率と平均粒径

組成 番号	外砂	MgO	Mg(OH): MgAl ₂ O ₄	加水	か焼		Al ₂ O ₃	Al(OH) ₃	シリカ
					加熱	焼			
1	29.3(6.1)		11.0(1.0)	59.8(0.4)					
2	29.3(6.1)		11.0(1.0)	59.8(0.9)					
3	29.3(6.1)		11.0(1.0)	59.8(7.4)					
4	29.3(1.6)		11.0(1.0)	59.8(0.9)					
5	29.3(1.6)		11.0(1.0)	59.8(7.4)					
6	31.1(1.6)		11.7(1.0)	18.6(0.9)	38.6(1.6)				
7			48.6(1.0)						51.4(4.6)
8	14.3(6.1)	7.6(0.8)		78.1(0.9)					
9	13.9(6.1)		10.7(6.5)	75.5(0.9)					
10	13.9(6.1)		10.7(6.5)	75.5(7.4)					
11	14.3(1.6)	7.6(0.8)		78.1(0.9)					
12	14.3(1.6)	7.6(0.8)		78.1(7.4)					
13		12.3(0.8)		78.6(0.9)					9.2(4.6)
14		12.3(0.8)		78.6(7.4)					9.2(4.6)
15		12.5(0.8)		67.9(0.9)		4.7(0.4)			14.9(4.6)
16	15.3(1.6)	8.2(0.8)		33.4(0.9)	43.1(1.6)				
17	15.3(6.1)	8.2(0.8)		33.4(0.9)	43.1(1.5)				
18		13.8(0.8)			76.0(1.6)				10.3(4.6)
19		13.8(0.8)				35.1(0.4)			51.1(4.6)
20			16.0(6.5)				43.0(3.0)		41.0(4.6)
21	39.6(2.1)			47.1(0.3)					
22	39.6(2.1)			47.1(0.9)					
23	39.6(6.1)			47.1(0.3)					
24	39.6(6.1)			47.1(0.9)					
25	40.2(6.1)			37.1(0.9)					5.0(0.6)

【表 2】

表 1 (続き)
実施例および比較例で用いた原料の重量百分率と平均粒径

組成 番号	外ク	MgO	Mg(OH) ₂	MgAl ₂ O ₄	重量パーセントで表したバツ組成 (かっこ内はシロで表した平均粒径)			Al(OH) ₃	シリカ
					か焼 シリカ	アルミナ	Al ₂ O ₃ (180m ² /g)		
26	39.2(6.1)				21.7(0.9)	11.2(4.5)			
27	38.2(6.1)				45.5(0.9)		16.3		
28	39.6(6.1)				47.1(7.4)	13.3(0.4)			
29	39.6(1.6)				47.1(7.4)	13.3(0.4)			
30	39.6(6.1)				47.1(0.9)	13.3(4.5)			
31	39.6(6.1)				47.1(7.4)	13.3(4.5)			
32	40.8(6.1)				14.8(0.9)	13.7(0.4)			
33	40.9(4.2)				12.8(0.9)	13.7(0.4)			
34	40.9(3.4)				12.8(0.9)	13.7(0.4)			
35	40.9(2.2)				12.8(0.9)	13.7(0.4)			
36	40.9(1.6)				12.8(0.9)	13.7(0.4)			
37	40.0(1.6)				14.0(0.9)	13.7(0.4)			
38	40.7(6.1)				15.4(7.4)	15.4(4.5)	17.1		2.0(4.6)
39	40.9(1.6)				12.8(7.4)	13.7(4.5)			
40	40.9(1.6)				12.8(0.9)	13.7(4.5)			
41	42.4(6.1)					34.2(0.4)			23.5(4.6)
42	42.4(1.6)					34.2(0.4)			23.5(4.6)
43	42.4(6.1)					34.2(4.5)			23.5(4.6)
44	42.4(6.1)				47.6(2.6)				10.1(4.6)
45	42.4(6.1)				40.5(2.6)	5.1(0.4)			12.1(4.6)

[表 3]

表2
実施した焼成スケジュール

実施番号	組成番号	実施の種類	平均加熱速度 (25-1275℃) (℃/時間)	1275℃での 均熱時間 (時間)	平均加熱速度 (25-1275℃) (℃/時間)	最高均熱温度 (℃)	最高温度での 均熱時間 (時間)	サイクル時間 (時間)
1	1	本発明	1200	0	200	1410	1.7	3.4
2	1	本発明	1200	0	500	1410	1.0	2.3
3	1	本発明	1200	0	500	1410	0.5	1.8
4	2	本発明	1200	0	200	1410	1.7	3.4
5	3	本発明	1200	0	200	1410	1.7	3.4
6	4	本発明	1200	0	200	1410	1.7	3.4
7	5	本発明	1200	0	200	1410	1.7	3.4
8	6	本発明	1200	0	200	1410	1.7	3.4
9	7	比較例	1200	0	200	1410	1.7	3.4
10	7	比較例	40	0	15	1425	10	51.3
11	8	本発明	1200	0	200	1410	1.7	3.4
12	8	本発明	1200	0	200	1410	1.7	3.4
13	8	本発明	1200	0	500	1410	1.0	2.3
14	8	本発明	1200	0	500	1410	0.5	1.8
15	9	本発明	1200	0	200	1410	1.7	3.4
16	9	本発明	1200	0	200	1410	1.7	3.4
17	9	本発明	1200	0	500	1410	1.0	2.3
18	9	本発明	1200	0	500	1410	0.5	1.8
19	9	比較例	25	0	25	1410	8	63.4
20	10	本発明	1200	0	200	1410	1.7	3.4
21	10	本発明	1200	0	200	1410	1.7	3.4
22	10	本発明	1200	0	500	1410	1.0	2.3
23	10	本発明	1200	0	500	1410	0.5	1.8
24	11	本発明	1200	0	200	1410	1.7	3.4
25	12	本発明	1200	0	200	1410	1.7	3.4
26	13	本発明	1200	0	200	1410	1.7	3.4

【表4】

表 2 (続き)
実施した焼成サイクル

実施番号	組成番号	実施の種類	平均加熱速度 (25-1275℃) (℃/時間)	1275℃での 均熱時間 (時間)	平均加熱速度 (25-1275℃) (℃/時間)	最高均熱温度 (℃)	最高温度での 均熱時間 (時間)	サイクル時間 (時間)
27	13	比較例	50	0	50	1410	8	35.7
28	14	本発明	1200	0	200	1410	1.7	3.4
29	14	比較例	50	0	50	1410	8	35.7
30	15	本発明	1200	0	200	1410	1.7	3.4
31	16	本発明	1200	0	200	1410	1.7	3.4
32	16	比較例	25	0	25	1410	8	63.4
33	17	本発明	1200	0	200	1410	1.7	3.4
34	18	本発明	1200	0	200	1410	1.7	3.4
35	18	比較例	25	0	25	1410	8	63.4
36	19	比較例	1200	0	200	1410	1.7	3.4
37	19	比較例	50	0	50	1410	8	35.7
38	20	比較例	1200	0	200	1410	1.7	3.4
39	21	本発明	1200	0	200	1410	1.7	3.4
40	22	本発明	1200	0	200	1410	1.7	3.4
41	23	本発明	1200	0	200	1410	1.7	3.4
42	24	本発明	1200	0	200	1410	1.7	3.4
43	25	本発明	1200	0	200	1410	1.7	3.4
44	26	比較例	1200	0.3	150	1410	1	3.2
45	26	比較例	200	0	200	1410	12	18.9
46	27	本発明	1200	0	200	1410	1.7	3.4
47	28	本発明	1200	0	200	1410	1.7	3.4
48	29	本発明	1200	0	200	1410	1.7	3.4
49	30	本発明	1200	0	200	1410	1.7	3.4
50	31	本発明	1200	0	200	1410	1.7	3.4
51	32	本発明	1200	0	200	1410	1.7	3.4
52	32	本発明	1200	0.3	150	1410	1	3.2

表 2 (続き)
実施した焼成スケジュール

実施番号	組成番号	実施の種類	平均加熱速度 (25-1275℃) (℃/時間)	1275℃での 均熱時間 (時間)	平均加熱速度 (25-1275℃) (℃/時間)	最高均熱温度 (℃)	最高温度での 均熱時間 (時間)	サイクル時間 (時間)
53	32	本発明	1200	0	125	1410	0.5	2.6
54	32	比較例	75000	0.083	83340	1414	0.083	0.2
55	33	本発明	1200	0.3	150	1410	1	3.2
56	33	本発明	1200	0	125	1410	0.5	2.6
57	33	本発明	1200	1.0	500	1410	0.3	2.6
58	34	本発明	1200	0.3	150	1410	1	3.2
59	34	本発明	1200	0	125	1410	0.5	2.6
60	34	本発明	1200	1.0	500	1410	0.3	2.6
61	35	本発明	1200	0	200	1410	1.7	3.4
62	35	本発明	1200	0.3	150	1410	1	3.2
63	35	本発明	1200	0	125	1410	0.5	2.6
64	35	比較例	75000	0.083	83340	1414	0.083	0.2
65	36	本発明	1200	0	200	1410	1.7	3.4
66	36	本発明	1200	0	200	1410	1.7	3.4
67	36	本発明	1200	0	200	1410	1.7	3.4
68	36	本発明	1200	0.3	150	1410	1	3.2
69	36	本発明	1200	0	125	1410	0.5	2.6
70	36	本発明	1200	1.0	500	1410	0.3	2.6
71	36	本発明	1200	0	500	1410	1.0	2.3
72	36	本発明	1200	0	500	1410	0.5	1.8
73	36	比較例	75000	0.083	83340	1414	0.083	0.2
74	37	本発明	1200	0	200	1410	1.7	3.4
75	38	本発明	625	0.25	1620	1438	1	3.3
76	38	本発明	625	0.25	1620	1438	1	3.3
77	38	本発明	1200	0.3	150	1410	1	3.2
78	38	本発明	1200	0	125	1410	0.5	2.6

【 0 0 7 9 】

【 表 6 】

表 2 (続き)
実施した焼成スケジュール

実施番号	組成番号	実施の種類	平均加熱速度 (25-1275℃) (℃/時間)	1275℃での 均熱時間 (時間)	平均加熱速度 (25-1275℃) (℃/時間)	最高均熱温度 (℃)	最高温度での 均熱時間 (時間)	サイクル時間 (時間)
79	39	本発明	1200	0	200	1410	1.7	3.4
80	40	本発明	1200	0	200	1410	1.7	3.4
81	41	比較例	1200	0	200	1410	1.7	3.4
82	41	比較例	25	0	25	1410	8	63.4
83	42	本発明	1200	0	200	1410	1.7	3.4
84	43	比較例	1200	0	200	1410	1.7	3.4
85	43	比較例	40	0	15	1425	1.0	51.3
86	44	比較例	1200	0	200	1410	1.7	3.4
87	44	比較例	25	0	25	1410	8	63.4
88	45	比較例	1200	0	200	1410	1.7	3.4
89	45	比較例	25	0	25	1410	8	63.4

【0080】

【表7】

表3
焼成した実施例および比較例の特性

29

多孔測定

残留相

実施 番号	組成 番号	実施の 種類	平均 実施の (10 ⁻⁷ °C ⁻¹) (25-800°C)	XRD [比]	計算した 「R」の値	% ライト	% アムシ	% 尖晶石	多孔率 容積%	総細孔容積 (cm ³ /g)	中央細孔径 (μm)	0.5μmと5.0μm との間の 総多孔率%	10μmより 大きい 総多孔率%
1	1	本発明	1.5		0.7				7.5	0.0322	0.3	8.1	4.7
2	1	本発明	6.1		1.1	4.0	0.0	6.4	7.0	0.0292	0.2	3.4	5.5
3	1	本発明	9.6		2.3	5.7	0.0	6.9	7.4	0.0313	0.2	7.3	2.6
4	2	本発明	4.2		0.7				27.7	0.0819	11.3	10.9	57.0
5	3	本発明	5.2		0.7				13.2	0.0269	0.4	22.0	13.8
6	4	本発明	6.1		0.7	0.9	0.0	7.3	6.3	0.0272			
7	5	本発明	9.6		0.7	1.1	0.0	3.7	23.1	0.1203	2.5	82.5	14.8
8	6	本発明	6.1		0.7	1.5	0.0	2.0	21.2	0.1095	1.7	76.7	17.0
9	7	比較例	36.1		31.3								
10	7	比較例	5.2	適用できず			1.0	0.0	0.7				

11	8	本発明	2.6		-1.2	1.8	0.0	2.1	14.5	0.0688	0.6	12.4	41.9
12	8	本発明	3.9		-1.2								
13	8	本発明	3.4		-0.7	1.8	0.0	2.5	16.6	0.0779	0.7	13.5	40.1
14	8	本発明	4.8		0.4	2.6	0.0	2.9	16.1	0.0773	0.6	12.0	38.9
15	9	本発明	4.3		-1.9	2.3	0.0	0.6	15.6	0.0766	0.5	5.4	37.1
16	9	本発明	3.6		-1.9								
17	9	本発明	2.9		-1.5	1.5	0.0	1.1	8.8	0.0388	0.3	0.3	35.8
18	9	本発明	3.6		-0.3	3.0	0.0	1.9	10.4	0.0465	0.3	4.1	34.4
19	9	比較例	16.1	適用できず			1.5	0.0	20.4	0.1115	2.3	31.7	31.8
20	10	本発明	3.2		-1.9	2.1	0.0	2.3	13.2	0.0616	2.2	20.9	38.5
21	10	本発明	3.0		-1.9								
22	10	本発明	5.2		-1.5	4.2	0.0	3.9	6.7	0.0287	0.4	23.7	9.4
23	10	本発明	7.4		-0.3	3.5	0.0	3.4	8.6	0.0376	0.5	24.5	22.3
24	11	本発明	3.1		-1.2	1.1	0.0	2.0	7.0	0.1301			
25	12	本発明	1.7		-1.2	1.5	0.0	2.1	8.8	0.0391			

30

[表8]

表 3 (続き)
焼成した実施例および比較例の特性

実施 番号	組成 番号	平均 実施の 種類	(10 ⁻⁷ °C ⁻¹) (25-800°C)	XRD I比	計算した 「R」の値	残留相				多孔測定				
						% α-β	% γ	% β	% 尖晶石	多孔率 容積%	総細孔容積 (cm ³ /g)	中央細孔径 (μm)	0.5μmと5.0μm との間の 総多孔率%	10μmより 大きい 総多孔率%
26	13	本発明	6.9	0.68	1.6	0.8	0.0	0.0	1.1	11.6	0.0539	0.4	6.7	33.2
27	13	比較例	17.2		適用できず	0.8	0.0	0.0	0.0	17.3	0.0879	0.6	29.2	20.8
28	14	本発明	6.3	0.77	1.6	2.1	0.0	0.0	3.2	22.0	0.1147	6.0	23.5	19.4
29	14	比較例	18.6		適用できず	1.5	0.0	0.0	0.0	37.4	0.2454	2.6	81.2	11.5
30	15	本発明	8.1		4.1					25.7	0.1391	5.8	33.2	17.5
31	16	本発明	11.1		4.6	0.6	0.0	0.0	1.1	33.1	0.2041	1.9	95.6	3.3
32	16	比較例	15.3		適用できず	0.7	0.0	0.0	0.0	38.9	0.2569	1.4	95.1	4.0
33	17	本発明	10.1		4.6	1.5	0.0	0.0	1.1	34.9	0.2168	3.4	66.3	18.4
34	18	本発明	11.7		8.8									
35	18	比較例	16.9		適用できず	1.5	0.0	0.0	0.0	22.6	0.1204	1.8	86.0	9.1
36	19	比較例	23.3		20.5	0.3	0.1	11.8	1.9	14.7	0.0684	1.2	56.7	13.6
37	19	比較例	5.0		適用できず	0.0	0.0	0.0	1.6	29.8	0.1722	3.2	80.9	6.8
38	20	比較例	31.6		25.8	1.1	0.5	16.3	16.3	37.7	0.2438	6.7	16.6	20.1
39	21	本発明	5.9		1.1	0.7	1.0	1.2	8.0	8.0	0.0345	0.2	6.4	11.9
40	22	本発明	6.7		1.1	2.3	1.5	1.9	8.9	8.9	0.0395	0.2	7.2	10.5
41	23	本発明	7.7		1.1									
42	24	本発明	7.2		1.1									
43	25	本発明	6.9		1.2					6.3	0.0380	0.37	15.7	20.6
44	26	比較例	16.5		14.1	1.6	1.0	10.9						
45	26	比較例	8.4		適用できず	1.4	0.0	3.5		38.5	0.2502	18.0	0.0	93.2
46	27	本発明	4.4		-2.1					19.7	0.1682	9.1	6.6	42.6
47	28	本発明	7.3		1.1					24.9	0.1310	11.5	1.8	64.9
48	29	本発明	3.1		1.1	1.7	0.0	3.9		26.8	0.1425	4.0	66.7	6.1
49	30	本発明	9.7		6.3									
50	31	本発明	11.8		5.3									

[表 9]

[0082]

表3 (続き)
焼成した実施例および比較例の特性

実施 番号	組成 番号	実施の 種類	平均 XRD I比	計算した 「 E_1 」の値	残留相			多孔測定				
					% ライト	% シリカ	% 尖晶石	多孔率 容積%	総細孔容積 (cm^3/g)	中央細孔径 (μm)	0.5 μm と5.0 μm との間の 総多孔率%	10 μm より 大きい 総多孔率%
51	32	本発明	4.8	1.1	1.9	0.0	2.2	20.0	0.1045	11.8	5.5	59.4
52	32	本発明	4.5	1.6	1.8	0.0	2.0	17.1	0.0919	9.3	8.2	45.7
53	32	本発明	8.1	2.7	2.4	0.0	2.8	20.0	0.1031	13.2	0.0	66.7
54	32	比較例	22.7	14.0	3.8	1.0	4.3					
55	33	本発明	4.8	1.6	1.8	0.0	0.8					
56	33	本発明	7.5	2.7	3.0	0.4	1.9	22.0	0.1154	5.5	30.1	22.2
57	33	本発明	8.4	4.2	3.1	0.4	2.5	21.9	0.1132	6.3	21.5	24.5
58	34	本発明	5.7	1.6	2.2	0.0	1.8					
59	34	本発明	7.4	2.7	2.5	0.2	2.9	27.4	0.1544	2.9	87.7	6.9
60	34	本発明	8.7	4.2	3.0	0.3	1.4	27.1	0.1480	2.7	87.4	5.4
61	35	本発明	4.8	1.1	2.1	0.0	2.3	23.5	0.1254	4.3	64.5	11.2
62	35	本発明	6.3	1.6	2.3	0.0	2.0	27.0	0.1505	2.0	89.4	8.7
63	35	本発明	8.2	2.7	2.2	0.0	2.6	27.7	0.1562	3.2	83.0	10.6
64	35	比較例	17.9	14.0	2.6	0.7	4.5					
65	36	本発明	4.3	1.1	1.2	0.0	1.6	24.6	0.1314	2.1	91.0	7.5
66	36	本発明	4.6	1.1	1.7	0.3	1.6	26.0	0.1414	2.6	89.5	6.9
67	36	本発明	3.9	1.1	1.7	0.0	1.8	22.8	0.1692	1.7	92.1	2.5
68	36	本発明	5.2	1.6	2.2	0.0	2.1	28.0	0.1566	1.8	89.3	9.9
69	36	本発明	7.6	2.7	1.7	0.0	2.9	27.9	0.1555	2.1	89.5	9.2
70	36	本発明	7.8	4.2	2.6	0.0	3.6					
71	36	本発明	6.1	1.6	3.1	0.0	3.3	26.5	0.1431	2.9	86.4	7.5
72	36	本発明	7.7	2.7	2.3	0.6	3.8	23.5	0.1223	2.6	88.6	6.2
73	36	比較例	16.4	14.0	2.2	0.7	5.4					
74	37	本発明	1.1	-2.2	1.5	0.0	2.3	5.1	0.0220			
75	38	本発明	12.1	7.4	4.2	0.6	3.2					

表 3 (続き)
焼成した実施例および比較例の特性

実施 番号	組成 番号	実施の 種類	平均 (10^{-3}C^{-1}) (25-800°C)	XRD I比	計算した 「R」の値	残留相			多孔測定				
						% アライト	% シリカ	% 尖晶石	多孔率 容積%	総細孔容積 (cm^3/g)	中央細孔径 (μm)	0.5 μm と5.0 μm との間の 総多孔率%	10 μm より 大きい 総多孔率%
76	38	本発明	9.8		7.4	2.8	0.0	2.9					
77	38	本発明	14.1		7.4	1.9	0.0	4.6					
78	38	本発明	14.7		8.5	2.0	1.3	5.9					
79	39	本発明	10.6		5.5	2.7	0.7	4.3	32.9	0.2032	9.4	3.1	43.4
80	40	本発明	10.0		5.5	2.4	0.0	3.6	30.8	0.1743	4.8	57.8	11.7
81	41	比較例	17.9		11.9	1.3	0.9	8.9	25.0	0.1323	9.4	1.1	40.7
82	41	比較例	2.9		適用できず	0.9	0.0	1.1	31.4	0.1858	4.1	63.2	11.7
83	42	本発明	10.0		11.9	0.6	0.5	6.3	31.1	0.1815	4.0	78.7	5.6
84	43	比較例	28.0		22.9								
85	43	比較例	4.2		適用できず	1.3	0.0	1.8					
86	44	比較例	18.3		11.7								
87	44	比較例	16.6		適用できず	1.9	0.0	1.5	35.7	0.2329	5.9	35.7	16.8
88	45	比較例	17.1		11.7								
89	45	比較例	15.8		適用できず	2.2	0.0	1.5	33.8	0.2119	6.0	34.6	23.2